

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, NATURAIS E DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

D'AVILA LEAL POLASTRELI

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE BIOCARVÃO PROVENIENTE DA
CASCA DE EUCALIPTO DA ESPÉCIE “*Eucalyptus grandis*” EM DIFERENTES
CONDIÇÕES DE PIRÓLISE

ALEGRE- ES

2019

D'AVILA LEAL POLASTRELI

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE BIOCARVÃO PROVENIENTE DA
CASCA DE EUCALIPTO DA ESPÉCIE “*Eucalyptus grandis*” EM DIFERENTES
CONDIÇÕES DE PIRÓLISE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Agroquímica do Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde, da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Agroquímica, na linha de pesquisa Química Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luciene Paula Roberto Profeti

ALEGRE

2019

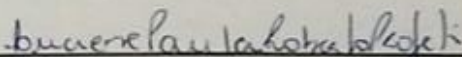
D'AVILA LEAL POLASTRELI

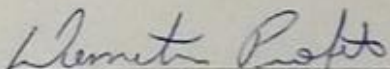
**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE BIOCÁRVÃO PROVENIENTE DA
CASCA DE EUCALIPTO DA ESPÉCIE "*Eucalyptus grandis*" EM DIFERENTES
CONDIÇÕES DE PIRÓLISE**

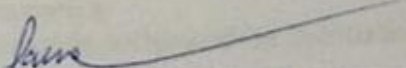
Dissertação apresentada ao Programa de
Pós Graduação em Agroquímica do Centro
de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde,
da Universidade Federal do Espírito Santo
como requisito parcial para obtenção de
título de Mestre em Agroquímica, na linha
de pesquisa Química Ambiental.

Aprovada em 21 de Fevereiro de 2019.

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof.ª Dr.ª. Luciene Paula Roberto Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora


Prof. Dr. Demetrius Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof. Dr. Renato Ribeiro Passos
Universidade Federal do Espírito Santo

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

Polastreli, D'avila Leal, 1992-

P762c Caracterização química de biocarvão proveniente da casca de
eucalipto da espécie "Eucalyptus grandis" em diferentes condições
de pirólise. / D'avila Leal Polastreli. - 2019.

55 f. : il.

Orientadora: Luciene Paula Roberto Profeti.

Coorientador: Demétrius Profeti.

Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade
Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Naturais e
da Saúde.

1. Química Ambiental. 2. Química. 3. Físico-Química. 4.
Biocarvão. I. Profeti, Luciene Paula Roberto. II. Profeti,

Demétrius. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro
de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde. IV. Título.

CDU: 631.41

Mudam-se os tempos, mudam-se as
vontades,
Muda-se o ser, muda-se a confiança;
Todo o mundo é composto de
mudança,
tomando sempre novas qualidades.

Luís de Camões

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus, pelo dom da vida. Pelas inúmeras vezes em que me sustentou e levantou em meio a medos, angústias, inseguranças.

Aos meus pais, por sempre acreditarem em mim. Pelo amor, paciência, compreensão e por serem minhas fontes de energia, renovo e fortalecimento.

A minha orientadora, Prof. Dr^a. Luciene e Co-orientador Prof. Dr^o. Demétrius Profeti, pelo conhecimento oferecido e companheirismo durante todo tempo de faculdade e pesquisa.

Ao professor Dr^o. Renato, por sempre contribuir para o enriquecimento do meu trabalho.

Aos demais professores que contribuíram para minha formação.

À Universidade Federal do Espírito Santo, especificamente ao *Campus* de Alegre e ao Programa de Pós Graduação em Agroquímica pela oportunidade de realizar este curso.

Agradeço ainda a FAPES, pelo financiamento do projeto de pesquisa.

Aos meus amigos, por cada palavra de carinho e compreensão. Pelos momentos de diversão e desestresse. Agradeço em especial a Mariana Alves Eloy, pelos momentos de descontração, por suportar meus surtos, pelos conselhos e amizade de sempre.

Aos companheiros de pesquisa, pelas brincadeiras que não nos deixavam desanimar mesmo quando tudo parecia não dar certo.

A todos que contribuíram de forma direta e indireta, não somente no campo profissional, mas também no pessoal, muito obrigada!

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a aqueles mais presentes em minha vida.

A Deus, pelo dom da vida, por me conduzir com muito amor e cuidado. Aos meus pais Luis e Arlete, pelo amor incondicional.

Aos meus irmãos Rômulo e Michely, pelo apoio e incentivo sempre.

Aos meus sobrinhos Affonso e Humberto por serem a minha maior fonte de alegria.

RESUMO

A plantação de eucalipto no Brasil ocupa uma área de 5,7 milhões de hectares, com destaque para os estados de Minas Gerais, São Paulo e Mato Grosso do Sul. As empresas dos setores de árvores plantadas geraram em 2016, 47,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos, sendo que, desse total, 33,7 milhões (70,5%) são oriundos das atividades florestais e 14,1 milhões (29,5%) são de atividades industriais. A transformação desses resíduos em biocarvão é uma tecnologia que tem se desenvolvido, principalmente para sua aplicação na agricultura. O biocarvão pode ser descrito como um produto rico em carbono produzido através do tratamento térmico da matéria orgânica, denominado processo de pirólise. Esse estudo teve por objetivo preparar e caracterizar quimicamente o biocarvão proveniente da casca de eucalipto "*Eucalyptus grandis*" em diferentes condições de pirólise. Para isto, os biocarvões foram preparados em duas temperaturas de pirólise (350 °C e 600°C) em atmosferas distintas, na ausência e presença de N₂. A caracterização do material se deu através da determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}); pela metodologia proposta por Boehm, para determinação de grupos de superfícies; espectroscopia de infravermelho (FTIR); área superficial específica (A_s) pelo método azul de metileno; teor de cinzas e capacidade de troca catiônica (CTC). Os resultados experimentais mostraram que a temperatura de pirólise e a atmosfera de N₂ contribuíram significativamente nas características finais dos biocarvões em estudo. Verificou-se que os valores de pH_{PCZ} dos biocarvões foram de 6,21 e 9,25 para os biocarvões de 350 e 600°C pirolisados em condições normais, e respectivamente, 6,24 e 7,33 para os pirolisados na atmosfera de N₂. Os resultados obtidos pelo método de Boehm mostraram que a temperatura e a atmosfera de N₂ influenciaram significativamente na natureza dos grupos superficiais, ocasionando uma redução 97 e 54% de grupamentos carboxílicos sobre os biocarvões de 350 e 600°C e uma redução de 7,25% no teor de grupos fenólicos presentes nos biocarvões de 350°C. Em nenhum dos biocarvões foi identificado grupamentos lactônicos. Para estes materiais, adotando-se o método de espectroscopia de infravermelho (FTIR), verificou-se que os biocarvões pirolisados a 350°C em ambas atmosferas são compostos majoritariamente por grupos carboxílicos/carboxilatos e fenólicos, enquanto os pirolisados a 600°C tem em sua composição maior

quantidade de grupos carboxilatos. A área superficial específica (A_s) foi estimada através do parâmetro $q_{máx}$ indicando $142,8 \text{ mg g}^{-1}$ e $111,1 \text{ mg g}^{-1}$ para os biocarvões de 350 e 600°C e $90,90 \text{ mg g}^{-1}$ e 100 mg g^{-1} , respectivamente, para os biocarvões pirolisados em atmosfera de N_2 . Verificou-se que área superficial dos biocarvões se elevou com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura de pirólise permitiu verificar uma elevação de 22,8 % no teor de cinzas dos biocarvões, enquanto que a presença de atmosfera de N_2 evidenciou um aumento de 22% da mesma. A CTC também foi influenciada pela temperatura de pirólise e pela presença de atmosfera de N_2 , apresentando redução de 49 e 16,48% em seu valor, corroborando com os dados da titulação de Boehm e pH_{pcz} .

Palavras chave: Biocarvão, Caracterização, Eucalipto

ABSTRACT

The eucalyptus plantation in Brazil occupies an area of 5.7 million hectares, with emphasis on the states of Minas Gerais, São Paulo and Mato Grosso do Sul. The companies in the planted tree sector generated in 2016, 47.8 million tons of solid waste. Of this total, 33.7 million (70.5%) come from forest activities and 14.1 million (29.5%) are from industrial activities. The transformation of these residues into bio-carbon is a technology that has developed, mainly for its application in agriculture. Biocarbon can be described as a carbon rich product produced by the heat treatment of organic matter, called the pyrolysis process. The objective of this study was to prepare and chemically characterize the biochar from the eucalyptus bark "Eucalyptus grandis" under different pyrolysis conditions. For this, the biocarbons were prepared at two pyrolysis temperatures (350 °C and 600 °C) in different atmospheres, in the absence and presence of N₂. The characterization of the material occurred through determination of the zero load point (pH_{PCZ}); by the methodology proposed by Boehm, for determination of groups of surfaces; infrared spectroscopy (FTIR); specific surface area (A_s) by the blue methylene method; ash content and cation exchange capacity (CTC). The experimental results showed that the pyrolysis temperature and the N₂ atmosphere contributed significantly to the final characteristics of the studied bioburrows. The pHPCZ values of the biofoules were found to be 6.21 and 9.25 for the pyrolysed 350 and 600 °C biocarbons under normal conditions, respectively, 6.24 and 7.33 for the pyrolysates in the N₂ atmosphere. The results obtained by the Boehm method showed that the N₂ temperature and atmosphere influenced significantly the nature of the surface groups, causing a reduction of 97 and 54% of carboxylic groups on the biocharones of 350 and 600 °C and a reduction of 7.25 % in the content of phenolic groups present in the biocarbons of 350 °C. Lactation groups were not identified in any of the biocharons. For these materials, using the infrared spectroscopy (FTIR) method, it was verified that the pyrolyzed biocharones at 350 °C in both atmospheres are composed mainly of carboxylic/carboxylate and phenolic groups, while the pyrolysates at 600 °C have in its composition a greater amount of carboxylate groups. The specific surface area (A_s) was estimated using the parameter q_{max} indicating 142.8 mg g⁻¹ and 111.1 mg g⁻¹ for the biocharues of 350 and 600 °C and 90.90 mg g⁻¹ and 100 mg g⁻¹, respectively, for the pyrolyzed biofuels under N₂ atmosphere. It was found that the surface area of

the biofuels rose with increasing temperature. The increase of the pyrolysis temperature showed a 22.8% increase in the ash content of the biocarbons, while the presence of N₂ atmosphere evidenced an increase of 22% of the same. The CTC was also influenced by the pyrolysis temperature and by the presence of N₂ atmosphere, presenting a reduction of 49 and 16.48% in its value, corroborating with the Boehm and pH_{pcz} titration data.

Keywords: Biocarbon, Characterization, Eucalyptus

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (A) Estrutura do carbono turboestrático.....	23
Figura 1: (B) Estrutura do biocarvão com o aumento de temperatura.....	23
Figura 2: Esquema do Equipamento de pirólise “SPPT-V60”.....	26
Figura 3: Processo de maceração do biocarvão.....	27
Figura 4: Passagem do Biocarvão pela peneira granulométrica.....	27
Figura 5: Estrutura molecular do azul de metileno.....	30
Figura 6: (A) concentrações iniciais de solução de Azul de metileno.....	30
Figura 6: (B) soluções de azul de metileno com o biocarvão.....	30
Figura 6: (C) amostras para análise em UV-Vis.....	30
Figura 7: Ponto de carga zero dos biocarvões pirolisados a 350 °C e 600 °C.....	33
Figura 8: Ponto de carga zero dos biocarvões 350°C + N ₂ (C) e 600 °C + N ₂	33
Figura 9: Grupos funcionais ácidos e básicos que podem estar presentes nos biocarvões.....	35
Figura 10: Estrutura química da celulose.....	37
Figura 11: Espectro FTIR do biocarvão pirolisado a 350 °C e 350 °C + N ₂	37
Figura 12: Espectro FTIR do biocarvão pirolisado a 600 °C e 600°C + N ₂	38
Figura 13: Isoterma de Adsorção do AM para biocarvões pirolisados a 350 e 600°C.....	41
Figura 14: Isoterma de Adsorção do AM para biocarvões pirolisados a 350°C e 600°C + N ₂	41
Figura 15: Teores de cinzas nos biocarvões de casca de eucalipto pirolisados a 350 e 600 °C e 350°C + N ₂ e 600°C + N ₂	44
Figura 16: Valores da CTC dos biocarvões da casca de eucalipto pirolisados a 350 e 600°C e 350 e 600°C + N ₂	45

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Linearização da equação da isoterma de Langmuir.....	31
Equação 2: Determinação da Área superficial específica	31
Equação 3: Determinação do teor de cinzas	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Grupos ácidos presentes nos biocarvões.....	35
Tabela 2: Parâmetros da Área superficial específica e de adsorção de Azul de Metileno nos biocarvões em diferentes condições de pirólise.....	42

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	
2.1 GERAL	19
2.2 ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO DE LITERATURA	
3.1 ESTADO DA ARTE DOS BIOCARVÕES	20
3.2 GERAÇÃO DE RESÍDUOS FLORESTAIS INDUSTRIAIS	20
3.3 BIOMASSA	22
3.4 BIOCARVÃO	22
3.5 TRANSFORMAÇÕES DA CASCA EM BIOCARVÃO: PROCESSO DE PIRÓLISE	23
3.6 INFLUÊNCIAS DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE PIRÓLISE	24
3.7 TAXA DE AQUECIMENTO E AS PROPRIEDADES DO BIOCARVÃO	25
4 MATERIAL E MÉTODOS	
4.1 MATÉRIA-PRIMA	26
4.2 PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO	26
4.3 CARACTERIZAÇÃO	
4.3.1 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})	28
4.3.2 TITULAÇÃO DE BOEHM	28
4.3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	29
4.3.4 ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (A_s)	29
4.3.5 CINZAS	31
4.3.6 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.1 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})	32
5.2 TITULAÇÃO DE BOEHM	34
5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)	36
5.4 ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	40
5.5 CINZAS	43

5.6 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA.....	45
5.7 6.CONCLUSÕES.....	47
5.8 6.REFERENCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

O setor de árvores plantadas em 2016 ocupava um espaço total de 7,84 milhões de hectares, de acordo com o relatório anual da Indústria Brasileira de Árvores (IBA, 2017).

Neste cenário, a plantação de eucalipto ocupa um espaço de 5,7 milhões de hectares, estando centralizada nos estados de Minas Gerais, como responsável por 24% deste espaço, seguido por São Paulo (17%) e Mato Grosso do Sul (15%). Os demais 42% desse total se divide entre área plantada de Pinus e demais culturas florestais. O estado do Espírito Santo ocupa uma área total de 233.760 ha, estando em sexto lugar no nível de plantação nacional. Tal área teve um aumento de 14,06% em relação ao ano de 2010 (IBA, 2017).

Segundo tal relatório, em 2016 as empresas dos setores de árvores plantadas geraram 47,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos, sendo que, desse total, 33,7 milhões, representado por 70,5% são oriundos das atividades florestais e 14,1 milhões (29,5%) pelas atividades industriais (IBA, 2017).

Devido à variedade em que se apresentam, a saber, galhos finos e grossos, sobras de madeira, tocos, raízes, material com ou sem casca e a própria casca, os resíduos florestais são considerados heterogêneos (FONTES, 1994) e, na maioria das vezes não tem finalidade na própria indústria onde foi gerado (BRAND *et al.*, 2004). Entretanto, alguns desses resíduos da atividade florestal são mantidos no campo para proteção e fertilização do solo, tais como folhas, galhos e casca (IBA, 2017).

Frente à questão ambiental enfrentada nos dias atuais, como o efeito estufa, alterações climáticas globais e outros, há uma necessidade da criação de novas tecnologias que possibilitem a reutilização desses resíduos. Algumas opções para tal reaproveitamento já existem, como cama de granja, indústria de painéis de madeira reconstituída, utilização na compostagem, entre outras, como salienta Quirino (2003).

Uma tecnologia, que tem se desenvolvido principalmente para a aplicação na agricultura, é a transformação desses resíduos em biocarvão, com o objetivo

de que este atue como condicionador de solos e no seqüestro de CO₂ (MUKHERJEE, 2014; YUAN *et al.*, 2014). O biocarvão se diferencia dos demais tipos de carvão pela sua aplicação, por este ser utilizado principalmente na agricultura. Já o carvão vegetal e materiais similares são utilizados em indústrias siderúrgicas (YUAN *et al.*, 2014).

O biocarvão pode ser descrito como um produto rico em carbono produzido através do tratamento térmico da matéria orgânica, denominado processo de pirólise. Segundo Lehmann *et al.*, (2011), o processo de pirólise provoca a decomposição de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais simples, formando biocarvão, bio-óleo e gases.

A temperatura de pirólise é um dos fatores que mais influencia nas características do biocarvão produzido, pois ela é a responsável pelas várias reações que acontecem durante a pirólise e que conseqüentemente geram produtos com características próprias (OLIVEIRA, 2008).

Estudos que possibilitem caracterizar os resíduos florestais e outras biomassas são importantes para compreender tais materiais e assim, delinear onde eles podem ser aplicados, dando assim, oportunidade para que sejam úteis para a sociedade. Diante disto, o presente trabalho tem por objetivo preparar e caracterizar física e quimicamente o biocarvão proveniente da casca de eucalipto "*Eucalyptus grandis*" em diferentes condições de pirólise.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Preparar e caracterizar fisicamente o biocarvão proveniente da casca de eucalipto "*Eucalyptus grandis*" em diferentes condições de pirólise.

2.2 ESPECÍFICOS

- Produzir o biocarvão em diferentes temperaturas na ausência e presença de atmosfera de Nitrogênio;
- Caracterizar o biocarvão por meio de análises químicas;
- Verificar a influência da temperatura de pirólise e atmosfera de N₂ no material final pirolisado.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ESTADO DA ARTE DOS BIOCARVÕES

A produção dos biocarvões se deu devido à várias pesquisas e estudos em busca de um fertilizante orgânico condicionador de solo que quando adicionado a ele, conferisse-lhe qualidade semelhante a terra preta de Índio. Tal terra preta apresentava maior teor de nutrientes e matéria orgânica do que os solos adjacentes (LEHMANN *et al.*, 2002).

Segundo dados do EBC (2019), desde 2010 estudos sobre os processos físico-químicos e microbiológicos envolvidos na produção dos biocarvões vêm redescobrimdo informações a respeito dos mesmos, graças a intensas pesquisas de campo.

São diversas as fontes de biomassa que podem ser utilizadas para a produção do biocarvão, os processos e condições de sua produção também podem variar e, por isso, cada biocarvão apresenta características físicas e químicas distintas (Antal e Grønli, 2003). Dessa forma, cada biocarvão tem um efeito diferenciado quando aplicado em determinados ambientes, como solo, por exemplo.

Segundo Glaser *et al.*, (2009), o biocarvão ganhou uma nova forma de produção, através do processo pirolítico da biomassa para fins específicos, como seqüestro de carbono, gestão ambiental e até mesmo como alteração no solo. De acordo com o EBC (2019) é crescente a fabricação de equipamentos de pirólise no mercado, dando tendência ao crescimento da produção e comercialização de biocarvão.

3.2 GERAÇÃO DE RESÍDUOS FLORESTAIS INDUSTRIAIS

As indústrias de base florestal brasileira são reconhecidas mundialmente pela sua alta produtividade, liderando o ranking global em 2016 com uma média de 35,7 m³/ha de eucalipto e 30,5 m³/ha de pinus plantados (IBA, 2017).

A produção industrial de bases florestais, segundo dados da indústria brasileira de árvores em 2016, foi de 18,8 milhões de toneladas na produção de celulose, 10,3 milhões de toneladas de papel, 4,5 milhões de tonelada de carvão vegetal, 11,8 milhões de m² de pisos laminados e 7,3 milhões de m³ de painéis de madeira

produzidos (IBA, 2017).

Para estas produções, grande quantidade de resíduos é gerada durante todo o processo. Em 2016, cerca de 47,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos foram gerados, distribuídos em 33,70 milhões pelas atividades florestais e 14,1 milhões pelas atividades industriais. Partes desses resíduos são reutilizados na própria indústria, através da geração de energia por meio da queima em caldeiras. Os resíduos de serragem e cavacos são reutilizados em outras indústrias do setor como matéria-prima (IBA, 2017).

Segundo Maia *et al.*, (2003), mesmo com o gerenciamento ambiental e o aproveitamento dos subprodutos gerados nas empresas modernas, grande parte destas, especificamente as serrarias, ainda não estão preparadas para o descarte apropriado desses resíduos, o que faz com que estes sejam depositados a céu aberto, sem controle ambiental. Tal descarte de forma incorreta traz grandes problemas para o meio ambiente, principalmente pelo desprendimento de chorumes tóxicos, que conseqüentemente atingem os recursos hídricos.

Nolasco (2000) descreve que resíduo florestal é todo aquele material gerado desde a colheita até o processamento da madeira e de outros produtos florestais que não tem utilidade durante o processo produtivo e por fim, são descartados. Canto *et al.*, (2007) salientam que os resíduos florestais podem ser gerados em pontos diferentes da cadeia produtiva, podendo ser classificados como resíduos de manejo, resíduos de colheita ou de beneficiamento de madeiras.

Os resíduos gerados a partir do manejo seja ele da poda, dos cortes dos brotos e ramos, recebe o nome de resíduos de manejo sendo esta a principal fonte de resíduo que pode ser reutilizado como fonte de energia. Já os resíduos de colheita são aqueles deixados na floresta por não terem aplicação industrial, tais como galhos, parte quebrada de árvores, parte superior das árvores, entre outros (Canto *et al.*, 2007). No beneficiamento de madeira, os subprodutos não utilizáveis provenientes do desdobro e beneficiamento, são considerados resíduos.

Uma alternativa para tratar os resíduos oriundos não somente da indústria florestal, mas também outros materiais orgânicos urbanos sólidos, resíduos agrícolas ou materiais de origem animal, é sua utilização para a produção de carvão.

As propriedades dos carvões são diretamente afetadas pelas características da biomassa utilizada para sua produção e pelas condições de pirólise em que ele foi produzido (CARVALHO, 2014).

3.3 BIOMASSA

Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de energia (Aneel, 2008). Inclui, segundo Basu (2013) os produtos, subprodutos e resíduos provenientes da agricultura, silvicultura, além de frações orgânicas, resíduos industriais e domésticos.

A casca de eucalipto é um tipo de biomassa que segundo Foelkel (2010) podem trazer diversos problemas operacionais e na qualidade dos produtos industriais, entre eles, destaca-se aumento na vulnerabilidade do ataque de microrganismos, quando estocados com a casca; o escurecimento da celulose; entupimento de telas e filtros lavadores, devido a presença de materiais finos, entre outros.

Nas indústrias, o descascamento das toras de eucalipto acarreta em diversas desvantagens e a principal dela é o volume de resíduos de casca gerados, já que esta é fragmentada durante o processo em que é submetida (Foelkel, 2010). E então, se não há um planejamento adequado, esses resíduos ficam alojados em pátios, contribuindo para a poluição e conseqüentemente para os problemas ambientais atuais.

Segundo dados da FIESP/CIESP (2011), o Brasil ao longo dos anos tem se preocupado em desenvolver novas tecnologias para geração de energia através dessas biomassas, uma vez que ela é uma das fontes para produção de energia com maior possibilidade de crescimento para os próximos anos (ANEEL, 2008).

A transformação dessas biomassas com baixa eficiência energética é realizada através de processos químicos, físicos e biológicos, gerando combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, ou seja, materiais com eficiência energética e economicamente mais viável (PASSOS *et al.*, 2016).

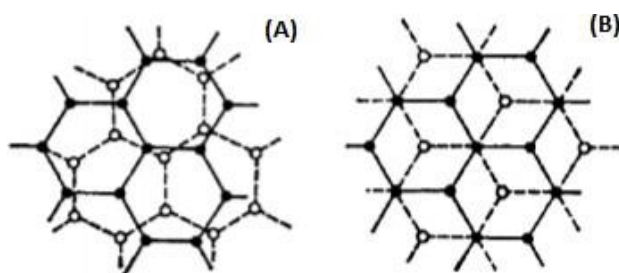
3.4 BIOCARVÃO

Biocarvão é o termo designado para substâncias heterogêneas ricas em

carbono aromático e sais minerais que são produzidas através do processo de pirólise da biomassa (EBC, 2012) distinguindo-se do carvão pela sua finalidade, o qual é utilizado exclusivamente como condicionador de solos (LEHMANN *et al.*, 2011).

Bourke *et al.* (2007) descrevem que a estrutura dos biocarvões produzidos em temperaturas baixas ($<600^{\circ}\text{C}$) são normalmente compostas por folhas de grafeno empilhadas e apresentam camadas de hexágonos pequenas, sem ordem tridimensional, denominadas como estrutura com empilhamento turbostrático, conforme mostra a figura 1 (A). Este tipo de estrutura é mais comum em materiais de carbono preparados em baixas temperaturas e se dá devido a falhas no empilhamento e ausência no alinhamento entre as folhas do grafite, gerando então, camadas de hexágonos pequenos e poucas camadas empilhadas em paralelo (Consoni, 2014). À medida que se eleva a temperatura ($>600^{\circ}\text{C}$) na preparação do biocarvão, as folhas do grafite vão se ordenando, conforme a Figura 1 (B).

Figura 1: (A) Estrutura do carbono turboestrático e (B) Estrutura do biocarvão com o aumento de temperatura



Fonte: Inagaki (2000).

3.5 TRANSFORMAÇÃO DA BIOMASSA EM BIOCARVÃO: PROCESSO DE PIRÓLISE

No processo de pirólise, a reação química mediante a qual o material de partida se transforma em produtos, ocorre no reator de pirólise. Este processo pode ser entendido como aquele que degrada termoquimicamente a matéria quando se aplica calor sobre ela, em ausência total ou parcial de oxidante e em temperatura

controlada (350 a 1000 °C) (PASSOS *et al.*, 2016).

Diz-se então que a pirólise é um processo endotérmico que permite a transformação da biomassa em três frações: sólida, que consiste principalmente em cinzas e carbono; líquida, conhecida como bio-óleo, composta por uma mistura complexa de componentes aromáticos e alifáticos oxigenados e, fração gasosa, composta por H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , e outros hidrocarbonetos (LORA *et al.*, 2012).

Um dos gases comumente utilizado como atmosfera inerte durante o processo de pirólise é o nitrogênio. Ele tem o objetivo de evitar a combustão da biomassa, além de ter a função de remover produtos da zona quente de reação (ZAROR, 1985). Além disso, ele tem a função de eliminar o ar atmosférico, inicialmente contido no reator, e promover o arraste dos vapores e gases não condensáveis gerados durante o processo.

Durante o processo de pirólise, os componentes químicos das plantas sofrem diferentes reações que são realizadas via radicais livres. Estas reações são as responsáveis pela quebra do material celulósico presente na estrutura do material carbonoso (Maia, 2010). Segundo o mesmo autor, ao final do processo de pirólise tem-se uma estrutura carbonosa que se aproxima àquela do grafite, resultado do aumento da temperatura durante o processo, conforme mostrado na figura 1 (B).

As características do produto da pirólise estão relacionadas diretamente com as condições em que o processo foi conduzido. Neste sentido, a temperatura, a taxa de aquecimento, o tempo de residência no reator, além das características da própria biomassa, são alguns dos fatores importantes no desenvolvimento do processo.

3.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE PIRÓLISE

As várias reações que ocorrem durante o processo de pirólise são resultantes da temperatura em que o material é submetido (OLIVEIRA, 2008). Cada faixa de temperatura é responsável por um tipo de produto, com característica própria.

Para Zabaniotou *et al.* (2008), a temperatura é o fator que tem mais efeito no processo de pirólise. Segundo Rocha *et al.*, (2004), a elevação da temperatura no processo de pirólise de substâncias orgânicas faz com que elas se decomponham

em hidrocarbonetos saturados e radicais livres, as quais realizam reações de polimerização, isomerização, condensação, entre outras.

Segundo Syred *et al.*, (2006), a elevação da temperatura provoca a redução na quantidade de carvão produzido, aumenta os produtos gasosos e a concentração de carbono fixo da parte sólida. Além disso, Truguilho (2001) afirma que o aumento da temperatura final de carbonização diminui o rendimento gravimétrico do mesmo, porém, tende a estabilizar em temperaturas mais elevadas, pois somente quantidades pequenas de H₂ são liberadas nessas temperaturas.

A temperatura não influencia somente nos rendimentos do biocarvão, como também na sua estrutura. Segundo Bourke *et al.*, (2007), o aumento da temperatura de pirólise promove melhorias na estrutura do biocarvão, uma vez que a medida que se aquece o sistema, a estrutura se aproxima da estrutura do grafite, ou seja, cadeia carbônica aromática pouco funcionalizada. Essas características conferem alta estabilidade química e resistência à degradação, devido às baixas razões de oxigênio/carbono e hidrogênio/carbono.

Lehmann *et al.*, (2009) afirmam que o biocarvão pode apresentar superfície com característica ácidas ou básicas ou ainda ambas concomitantemente. O aumento na temperatura tende a diminuir a concentração de grupos funcionais ácidos, ao contrário dos grupos funcionais alcalinos, que tem sua concentração aumentada com a elevação da temperatura.

3.7 TAXA DE AQUECIMENTO E AS PROPRIEDADES DO BIOCARVÃO

Assim como a temperatura, a taxa de aquecimento também influencia nas propriedades do biocarvão. Para Pinheiro *et al.*, (2005) e Zeng *et al.*, (2015) no processo de pirólise da biomassa, quanto maior a taxa de aquecimento, maior será a perda de massa. Isto está relacionado com a intensificação da despolimerização do material sólido em voláteis. Antal *et al.*, (2000) explicam que os materiais voláteis não são estáveis em carvões ou biomassa sólida em decomposição quando submetidos a temperaturas elevadas. As espécies voláteis provenientes destes materiais se adsorvem a superfície do sólido e são rapidamente carbonizados, liberando água, dióxido de carbono, metano e outros co-produtos.

Vella *et al.*, (1989) salientam que o aumento na taxa de aquecimento acarreta

na eliminação das frações gasosas de forma rápida e conseqüentemente promovem a diminuição no teor de materiais voláteis e aumento no teor de carbono fixo. Por outro lado, o teor de cinzas tende a aumentar, uma vez que é dependente da quantidade de minerais presentes na biomassa, que não se volatilizam, em temperaturas normais de carbonização, permanecendo na cinza do biocarvão.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

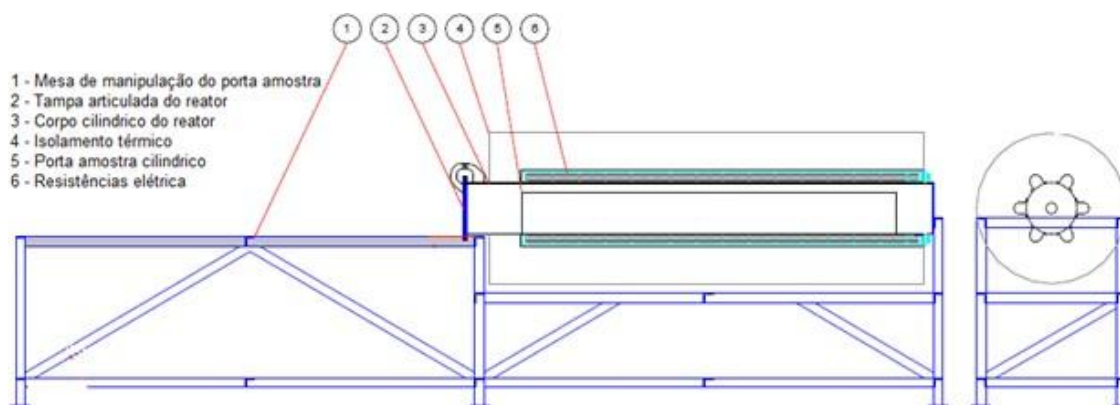
A matéria prima utilizada na produção do biocarvão foi a casca de eucalipto (CE) da espécie “*Eucalyptus grandis*”. Este resíduo se acumula na unidade de beneficiamento da empresa Bragança Beneficiamento de Madeiras em autoclave (BBM), situada à Rodovia ES - 181.

4.2 PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO

Inicialmente, as cascas de eucalipto foram secas ao ar e posteriormente quebradas e levadas ao reator de pirólise.

O processo de pirólise lenta foi conduzido em um reator metálico hermeticamente fechado modelo SPPT-V60, como mostra a Figura 2. Tal reator fica instalado na área experimental do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias (CCAUE/UFES). O reator tem acoplado a seu sistema, um “chiller” operando a 7 °C que mantém a temperatura do condensador de bio-óleo durante todo o processo de pirólise.

Figura 2: Esquema do Equipamento “ SPPT-V60”



Fonte: SPPT Pesquisas Tecnológicas Ltda

Os biocarvões foram produzidos em duas temperaturas (350 °C e 600 °C), ambos na ausência e presença de atmosfera de N₂ com tempo de permanência de 60 min nessas temperaturas e taxa de aquecimento de 6°C min⁻¹.

Após o processo de pirólise, os biocarvões permaneceram no reator para que o material resfriasse. Isso se deu por um período de 12 horas para os biocarvões preparados na temperatura de 350°C e 17 horas na temperatura de 600°C.

Posteriormente, os biocarvões foram macerados em almofariz (Figura 3) e classificados com peneiras granulométricas (Figura 4) de abertura inferior a 60 mesh (0,250 mm) e em seguida acondicionados em frascos de vidro e mantidos à temperatura ambiente.

Figura 3: Processo de maceração do biocarvão



Fonte: O autor

Figura 4: Passagem do Biocarvão pela peneira granulométrica



Fonte: O autor

4.3 CARACTERIZAÇÃO

As características do material que será carbonizado refletem diretamente na qualidade do carvão produzido. A caracterização do biocarvão sintetizado é essencial para fornecer informações não somente para prever sua potencial funcionalidade, mas também para correlacionar os processos usados em sua produção com as suas características. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura obtida em purificador Megapurity.

4.3.1 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero refere-se ao ponto em que o pH da superfície do material apresenta carga eletricamente nula, ou seja, quando o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Este parâmetro foi determinado através da metodologia dos 11 pontos proposta por Deolin *et al.*, (2013) com adaptações. A técnica consiste em preparar suspensões do material adsorvente em solução de cloreto de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sob 11 valores de pH: 1,2,3,4,5,6,8,9,10,11 e 12.

O pH das soluções foi pré-ajustado colocando-se 20 mL de NaCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em um béquer e medido o pH inicial da solução através do pHmetro digital (Quimis). Após a aferição do pH inicial, o ajuste do pH das soluções foi feito adicionando-se pequenos volumes de soluções padrões de NaOH ou HCl ($0,048 \text{ mol L}^{-1}$) até atingir o pH desejado.

Para verificar o pH_{PCZ} , adicionou-se 0,3 gramas de biocarvão a essas soluções de NaCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com pH previamente ajustado. A suspensão foi mantida em repouso por 24 horas e após este período, aferiu-se o pH final da solução. O ponto em que a carga do material é considerada nula, foi obtido através da curva de ΔpH vs. pH inicial.

4.3.2 TITULAÇÃO DE BOEHM

O método de Boehm é utilizado para determinar a quantidade de grupamentos com oxigênio das superfícies dos biocarvões. A identificação desses grupos é realizada por meio de técnicas titulométricas e foram determinados segundo a adaptação da metodologia de Boehm (Bueno *et al.*, 2007).

Nesse experimento, uma massa de 1,5 g de biocarvão foi adicionado a 50 mL das soluções de NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH , todas com concentração ($0,048 \text{ mol L}^{-1}$). A adição a cada solução foi feita em frascos erlenmeyers separados. Após a adição das massas de biocarvão, as suspensões foram agitadas a 100 rpm em uma mesa agitadora orbital (modelo Ádamo) por 24 horas. Após agitação, as mesmas foram filtradas para remover o sólido e 10 mL da solução filtrada foi titulada com solução de NaOH ($0,048 \text{ mol L}^{-1}$).

Para que houvesse completa neutralização da base, uma alíquota de 30 mL de HCl ($0,048 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionada aos 10 mL das soluções filtradas de NaOH e NaHCO_3 a ($0,048 \text{ mol L}^{-1}$) na titulação. Enquanto que para a solução filtrada de Na_2CO_3 foi adicionado 20 mL de HCl ($0,048 \text{ mol L}^{-1}$). A titulação foi conduzida na presença de N_2 para remoção do CO_2 .

A quantidade de cada grupo funcional foi determinada através da diferença entre o volume gasto de solução de NaOH da titulação e o branco da amostra. Os grupos carboxílicos foram quantificados por meio da titulação de Na_2CO_3 . Através da diferença entre a quantidade de grupos encontrados no resultado da titulação de Na_2CO_3 e NaHCO_3 , quantificou-se os grupos lactônicos. Já os grupos fenólicos foram quantificados pela diferença dos grupos encontrados na titulação de NaOH e NaHCO_3 .

4.3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A fim de corroborar com os dados da titulação de Boehm, a análise por FTIR permite a obtenção de informações sobre os grupos funcionais da superfície dos biocarvões produzidos nas diferentes temperaturas. Essas informações são obtidas através dos espectros de absorção que demonstram as bandas de vibrações dos grupamentos. Neste teste, as análises foram conduzidas pelo método ATR.

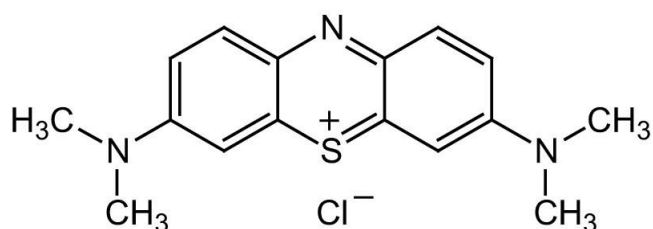
4.3.4 ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (A_s)

A análise da área superficial do biocarvão é um parâmetro importante a ser determinado, pois permite verificar a capacidade de adsorção do material bem como

a sua estrutura porosa.

Uma forma de se estimar a área superficial do biocarvão é por meio da molécula modelo de azul de metileno. A molécula do corante catiônico azul de metileno, apresentada na Figura 5 é, geralmente, empregada como adsorbato, em testes de adsorção em fase líquida.

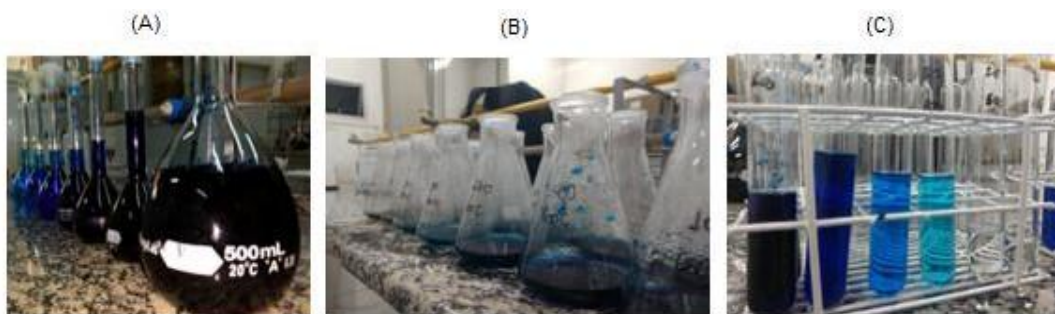
Figura 5: Estrutura molecular do azul de metileno



Fonte: Furlan, Laranjeira e Fávere (1996)

A medida da área superficial pelo método de adsorção de azul de metileno segue a metodologia proposta por Brum *et al.*, (2008). Essa metodologia adaptada implica na mistura de 0,01 g de biocarvão (Figura 6 (B)) com 10 mL de soluções de corante preparadas em várias concentrações (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg L⁻¹), conforme mostra a figura 6 (A) agitados em 100 rpm à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) por um período de 24h. A mistura foi então filtrada Figura 6 (C) e a concentração restante do corante foi analisada em um espectrofotômetro de UV/VIS Thermo Fisher (GENESYS) no comprimento de onda de 666 nm e a quantidade adsorvida no biocarvão pode ser calculada.

Figura 6: (A) concentrações iniciais de solução de Azul de metileno; (B) soluções de azul de metileno com o biocarvão e (C) amostras para análise em UV-Vis



Fonte: O autor

A quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa de adsorvente, $q_{m\acute{a}x}$, é determinada através do declive da reta obtido pela linearização da equação da isoterma de Langmuir (NASCIMENTO, 2014), mostrada na equação 1.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L + q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (1)$$

Em que:

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

$q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção (mg/g)

K_L = constante de isoterma de Langmuir (mg/L)

C_e = concentração adsorbato no equilíbrio (g/L)

Por meio do parâmetro $q_{m\acute{a}x}$ (capacidade máxima de adsorção) determina-se a área superficial específica pela equação 2 como descreve Stavropoulos (2005):

$$A_S = S_{AM^o} \cdot q_{m\acute{a}x} \quad (2)$$

Em que A_S ($m^2 g^{-1}$) é a área do carvão ativado acessível ao azul de metileno, S_{AM^o} é a área superficial do azul de metileno ($1,93 m^2 mg^{-1}$) e $q_{m\acute{a}x}$ ($mg g^{-1}$) é a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno no carvão ativado.

4.3.5 CINZAS

As cinzas estão relacionadas diretamente com os minerais presentes na biomassa de origem do biocarvão. Elas fornecem informações sobre a quantidade de substâncias inorgânicas presentes no material carbonizado. Quando estas se encontram em grande quantidade no material, favorecem um elevado teor de cinzas na combustão.

Para determinação de cinzas foi realizada a metodologia proposta por Ramos *et al.*, (2009) com adaptações. Pesou-se 1 g das amostras e as colocou em cadinhos com peso conhecido. Colocou-se em estufa a 105 °C por 24 h. Após esse período, as amostras foram novamente pesadas (1g) e colocadas na mufla a 550 °C por 4 h. Posteriormente, as amostras foram mantidas em dessecador por aproximadamente 1h antes da pesagem final para o cálculo do teor de cinzas. Através do cálculo da equação 3, tem-se a quantidade de cinzas no material.

$$C_Z = \left(\frac{M_r}{M_b} \right) * 100 \quad (3)$$

Em que:

Cz é o Teor de cinzas (%);

Mr é a massa residual do biocarvão incinerado (g);

Mb é a massa do biocarvão (g).

4.3.6 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC)

A Capacidade de troca cationica se refere a quantidade total de cátions ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) retidos à sua superfície em condições permutáveis (RONQUIN, 2010).

A CTC foi determinada de acordo com a metodologia proposta para fertilizantes orgânicos, por não ter uma metodologia específica para biocarvões. Dessa forma, pegou-se 0,5 g de amostrados biocarvões e colocados em um Erlenmeyer com capacidade para 250 mL, no qual foram adicionados 100 mL de HCl 0,5 M. A mistura foi agitada por 60 min e, em seguida, filtrada em sistema de vácuo. Posteriormente a mistura foi lavada com água ultrapura por 10 vezes até completar o volume de 300 mL, sendo descartado posteriormente. Sobre o material retido no filtro foram adicionados 100 mL de acetato de cálcio (CaOAc , pH igual a 7,0) a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

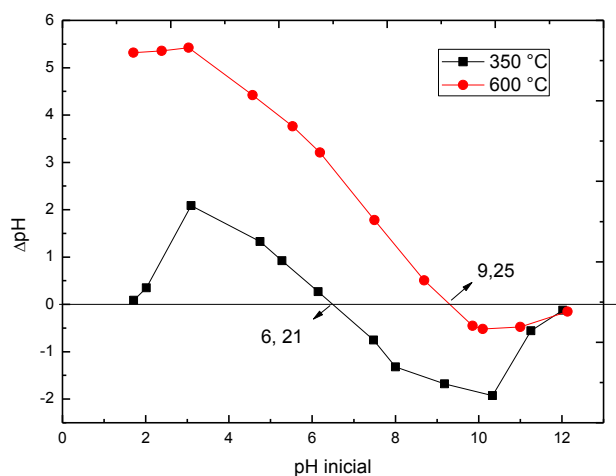
Em seguida, ainda sobre o material, foram realizadas sucessivas lavagens com água ultrapura até o volume final de 300 mL. A solução final, foi então titulada com NaOH $0,048 \text{ mol L}^{-1}$. A CTC foi então calculada a partir da proporcionalidade da reação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

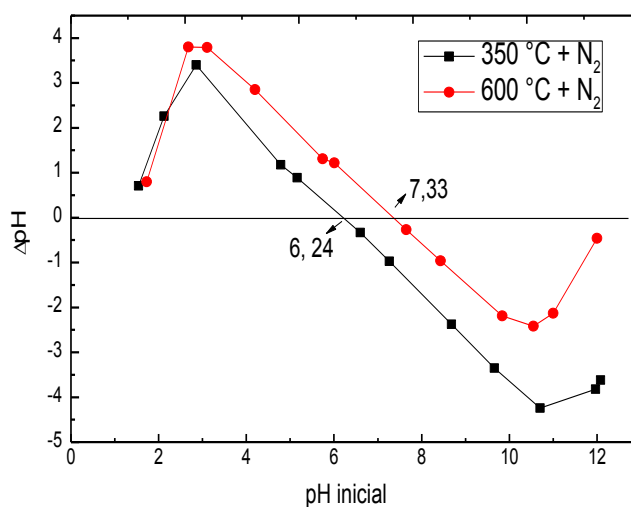
O valor do pH_{PCZ} fornece informações sobre as possíveis interações que a superfície do biocarvão pode sofrer quando aplicados em determinados meios reacionais (FIOL E VILLAESCUSA, 2009). O comportamento do pH superficial dos biocarvões preparados em diferentes condições de pirólise foi estudado por meio do ponto de carga zero (PCZ), em meio aquoso. Os resultados são apresentados nas Figuras 7 e 8.

Figura 7: Ponto de carga zero dos biocarvões pirolisados a 350 °C e 600 °C



Fonte: O autor

Figura 8: Ponto de carga zero dos biocarvões 350 °C + N₂ e 600 °C + N₂



Fonte: O autor

Verificou-se que o pH_{PCZ} dos biocarvões pirolisados em condições normais, sem presença de Nitrogênio foi de 6,21 e 9,25 para os biocarvões pirolisados em 350 e 600°C, respectivamente. Os biocarvões pirolisados na presença de atmosfera de Nitrogênio apresentaram pH 6,24 e 7,33 para 350 e 600°C, respectivamente. Esses valores mostram que o aumento da temperatura propiciou uma elevação no pH_{PCZ} dos biocarvões. Tal fato pode estar associado com a liberação de sais alcalinos da matéria-prima durante o processo de pirólise (AHMAD *et al.*, 2012; KIM *et al.* 2013)

Inferese-se que nestes valores de pH a carga superficial do material é neutra e, portanto, abaixo desses valores, há predominância de cargas superficiais positivas, devido a protonação dos grupos ácidos, enquanto que acima desses valores, há predominância de cargas negativas, devido a ionização ou dissociação de grupos oxigenados (fenólicos e carboxílicos) (TRAN *et al.*, 2016) provenientes da conversão térmica da celulose (JOSEPH *et al.*, 2010).

Em um processo adsortivo, químico ou físico, a adsorção de cátions será favorecida quando a carga superficial apresentar cargas eletricamente negativas, enquanto que a adsorção de ânions será favorecida quando a carga superficial for positiva.

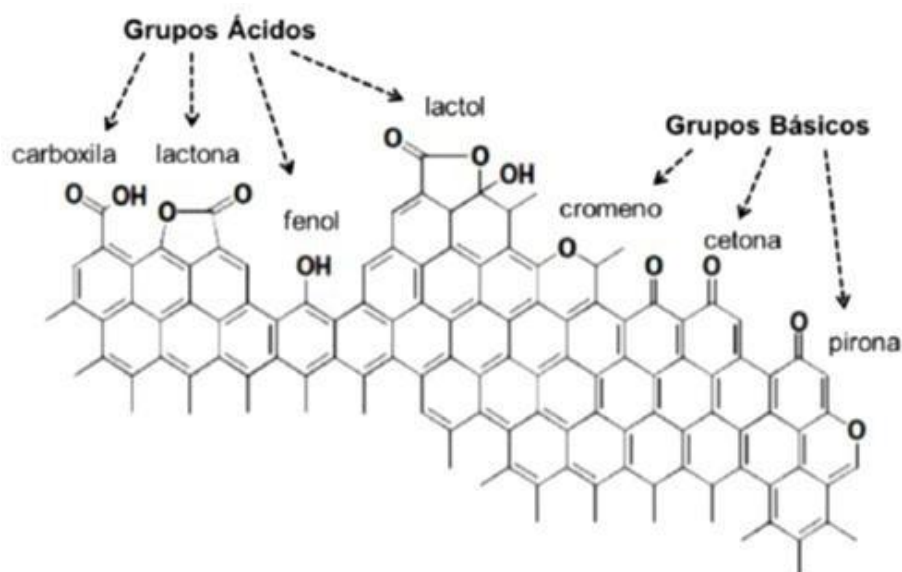
Os biocarvões submetidos ao processo de pirólise lenta sem a presença da atmosfera de Nitrogênio apresentaram basicidade aumentadas com a elevação da temperatura, variando de 6,21 para 9,25 em 350 e 600°C, respectivamente. O mesmo também ocorreu para os materiais submetidos ao processo de pirólise com a presença de N₂, porém com uma intensidade menor. Para Zhou e colaboradores (2007) o aumento da temperatura de pirólise reduz a concentração de grupos funcionais ácidos no biocarvão, e conseqüentemente aumenta a basicidade destes. Isto se dá porque os grupamentos ácidos são mais suscetíveis à degradação térmica do que grupamentos básicos e, portanto, se degradam antes. Este fato corrobora com o que ocorre em todos os biocarvões nos processos de pirólise como discutido anteriormente.

5.2 TITULAÇÃO DE BOEHM

A casca de eucalipto é uma biomassa lenhosa, lignocelulósica, composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, além de extrativos (taninos, ácidos graxos, resinas) e sais inorgânicos, conforme salientam Sahak *et al.* (2012) e Rubim (2008).

Segundo Rezende (2013), nas superfícies dos biocarvões encontram-se frequentemente grupos funcionais ácidos como carboxilas, lactonas, e fenóis, além dos grupos funcionais básicos, tais como cromeno, cetona e pirona, conforme mostrados na Figura 9.

Figura 9: Grupos funcionais ácidos e básicos que podem estar presentes nos biocarvões.



Fonte: Montes-Morán (2004).

Na Tabela 1 são apresentados os valores encontrados referentes à quantidade de grupos funcionais ácidos presentes nos biocarvões em estudo.

Tabela 1: Grupos ácidos presentes nos biocarvões

Grupos Funcionais				
Temperatura °C	Ácidos Carboxílicos (μmolg^{-1})	Lactônicos	Fenólicos	pHPCZ -
350	155,0	*	124,0	6,21
600	51,2	*		9,25
350 + N ₂	4,28	*	115	6,24
600 + N ₂	23,60	*	*	7,33

*Abaixo do limite de detecção.

Fonte: O autor

Como pode ser observado, encontrou-se a presença de grupos ácidos carboxílicos em todos os biocarvões pirolisados, enquanto não foram identificados grupos lactônicos em nenhum deles com o método de titulação de Boehm. A elevação da temperatura de pirólise provocou a redução de 67% no teor de ácidos carboxílicos e 100% no teor de grupos fenólicos.

Em relação a presença ou ausência de atmosfera de nitrogênio no processo de pirólise, observou-se que houve influência direta na quantidade de grupos funcionais formados na superfície do material. Houve uma redução de 97% e 54% de grupamentos carboxílicos nos biocarvões de 350 e 600 °C, respectivamente. Já os

grupamentos fenólicos, presentes somente nos biocarvões pirolisados a 350°C, ocorreu uma redução de 7,25% em sua quantidade. Os grupos lactônicos não foram identificados com esta técnica.

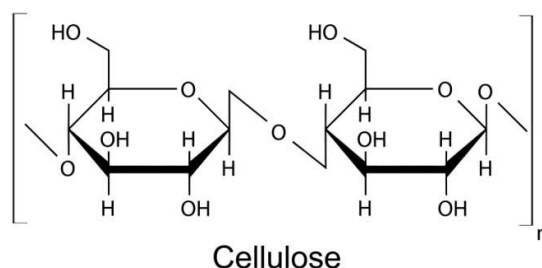
Esses dados corroboram com os dados referentes aos valores de pH_{PCZ} , uma vez que os biocarvões pirolisados em temperaturas menores, tanto na presença quanto na ausência de atmosfera de Nitrogênio indicaram caráter ácido, confirmando a presença dos grupamentos ácidos, assim como verificados pela técnica em discussão. Os biocarvões pirolisados a temperatura mais elevada (600 °C) possuem o caráter mais básico, dado que a elevação da temperatura tende a diminuir a quantidade de grupamentos de caráter mais ácido (KIM, *et al.*, 2012).

5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)

Segundo (Ramos, 2006) a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier tem sido aplicada em diversos estudos para identificar grupos funcionais, como grupamentos ácidos carboxilados, aminas, amidas, entre outros. Contudo, as biomassas apresentam uma composição complexa contendo diferentes grupos funcionais, o que dificulta a interpretação de espectros de infravermelho desses materiais. De acordo com Borges (2015) os três principais componentes de biomassas que influenciam nas propriedades dos biocarvões correspondem a celulose, hemicelulose e lignina. O biocarvão de eucalipto é um exemplo deste material, de origem lignocelulósica.

A celulose é o componente em maior proporção, compondo aproximadamente metade da madeira. Segundo Klock e Andrade (2013), ela pode ser brevemente descrita como um polímero linear de alto peso molecular, representada pela Figura 10. A hemicelulose é um heteropolímero com estrutura aleatória e amorfa, formada por açúcares neutros, hexoses (glucoses, manose e galactose) e pentoses (xilose e arabinose). Já a lignina é formada por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano, diferenciando-se completamente dos polissacarídeos supracitados (KLOCK e ANDRADE, 2013).

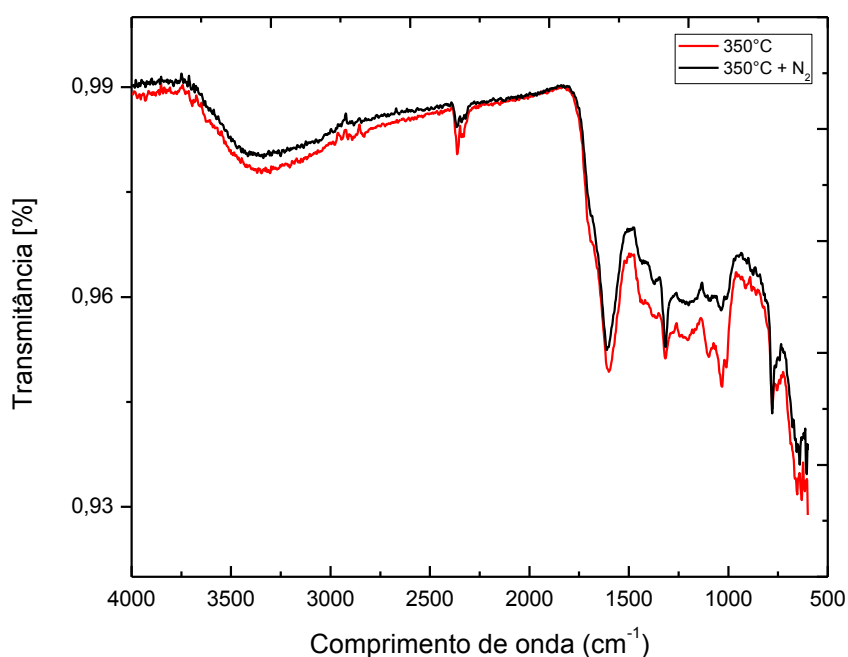
Figura 10: Estrutura química da celulose



Fonte: Chawla *et al.* (2014)

A Figura 11 demonstra os espectros de FTIR dos biocarvões pirolisados em 350 °C e 350 °C + N₂.

Figura 11: Espectro FTIR do biocarvão pirolisado a 350 °C e 350 °C + N₂



Fonte: O autor

Os espectros de absorção no infravermelho revelaram picos mais proeminentes nas faixas de 1600 cm⁻¹ para ambos os biocarvões pirolisados a 350°C. Esses picos são referentes aos grupos funcionais de dupla ligação com oxigênio (C=O), tais como carboxilatos (ácidos carboxílicos) e carbonilas (cetonas e ésteres), encontrados normalmente na faixa de 1600-1750 cm⁻¹ (CONZ, 2015). Esses picos podem estar associados também à presença de carbono sp² pela ligação C=C, ligadas à estrutura do anel aromático, fazendo referência aos grupos

fenólicos (SALES, 2012).

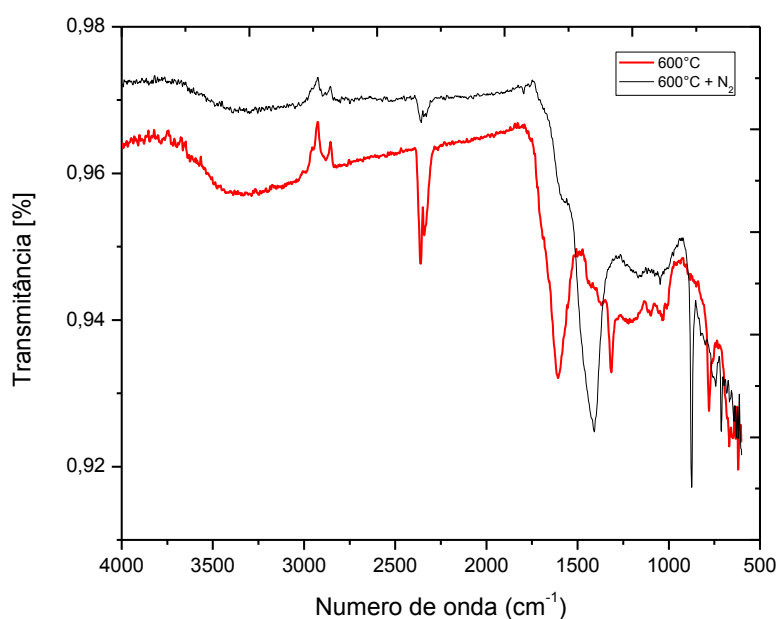
Verifica-se em ambos os biocarvões bandas expressivas na região próxima a 1300 cm^{-1} associados às vibrações moleculares C-O de grupos carboxilatos. Porém, no espectro do biocarvão preparado na presença de atmosfera de N_2 , o pico em 1316 cm^{-1} perde um pouco sua intensidade.

Na região de 1035 cm^{-1} podem ser identificados traços de celulose, hemicelulose e lignina, identificada pelo estiramento assimétrico C-O-C de grupos éteres, vibrações de ligações C-H e O-H no plano (BORGES, 2015).

Dados semelhantes foram encontrados por Conz (2015) em estudo da caracterização de diferentes matérias primas e biocarvões, verificando picos referentes a grupos oxigenados entre 1000 e 1200 cm^{-1} . As bandas entre 500 a 900 cm^{-1} estão relacionadas com os compostos aromáticos (SALES, 2012), tais como os grupos fenólicos. Os picos 1316 e 778 cm^{-1} perdem a intensidade no biocarvão preparado na presença de N_2 .

Os espectros de infravermelho para os biocarvões preparados a 600°C são mostrados nas Figuras 12.

Figura 12: Espectro FTIR do biocarvão pirolisado a 600°C e $600^\circ\text{C} + \text{N}_2$



Fonte: O autor

Observa-se em ambos biocarvões a presença de bandas de estiramento na região de 2800 cm^{-1} . Essas bandas invertidas podem estar relacionada com o CO_2 do ar. Com a presença de N_2 este pico tem intensidade menor. Estes picos podem estar associados ainda a técnica, uma vez que análises de substancias escuras são prejudicadas por absorver muito o sinal.

Picos relacionados com a ligação C-H da lignina são identificados na faixa de 2300 cm^{-1} (YANG *et al.*, 2007). A presença de atmosfera de Nitrogênio também influencia na intensidade de desse pico.

Verifica-se também a presença de ligação C=O oriunda de compostos aromáticos, cetonas, quinonas na região de $1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$. Na região de 1300 cm^{-1} do biocarvão pirolisado na ausência de atmosfera de N_2 , verifica-se um pico expressivo associado a ligação C-O de grupos carboxilados. Porém, quando submetido a atmosfera de N_2 esse pico não aparece.

Na região entre 600 e 800 cm^{-1} de ambos biocarvões encontram-se picos característicos de espécies aromáticas, provenientes de grupamentos fenólicos (SALES, 2012).

Resultados semelhantes foram encontrados por Yang *et al.*, (2007) em estudo sobre a característica da pirólise da celulose, hemicelulose e lignina. Foram encontrados picos entre 2860 e 2970 cm^{-1} , de grupos C-H dos compostos alquil e alifáticos, bem como estiramentos de ligações de carbonila e de cetonas em 1510 - 1560 cm^{-1} e estiramento ligações provenientes de hidrogênio aromático em torno de 400 a 900 cm^{-1} .

Um aspecto importante verificado através da análise de FTIR foi a influência da atmosfera de N_2 na composição química dos biocarvões, contribuindo para perdas na diversidade química dos mesmos.

A temperatura de pirólise também influenciou diretamente na composição dos biocarvões. Verifica-se que quando pirolisado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ a intensidade dos picos das bandas próximas a 1032 , 1300 e 2300 cm^{-1} diminuem, enquanto as demais não sofrem com tal efeito. Esse fato pode estar associado com as características dos componentes iniciais da biomassa. Dentre os três principais componentes da

biomassa inicial, a lignina é a que apresenta maior resistência a temperatura. Estudos feitos por Yang *et al.*, (2006), demonstram que a lignina apresenta boa estabilidade térmica e difícil decomposição mesmo em altas temperaturas, confirmando o fato observado pelos espectros dos biocarvões em estudo.

Os espectros obtidos permitem inferir que os biocarvões preparados com tratamento térmico a 350°C em ambas as atmosferas, são compostos majoritariamente de grupamentos carboxílicos/carboxilatos e de grupamentos fenólicos. Enquanto os biocarvões pirolisados a 600°C em ambas as atmosferas são compostos majoritariamente por grupos carboxílicos.

Esses dados corroboram com a titulação de Boehm, indicando a presença de grupos carboxílicos e fenólicos na superfície desses biocarvões e, conseqüentemente com os dados da pH_{PCZ} , indicando caráter ácido devido à presença desses grupos.

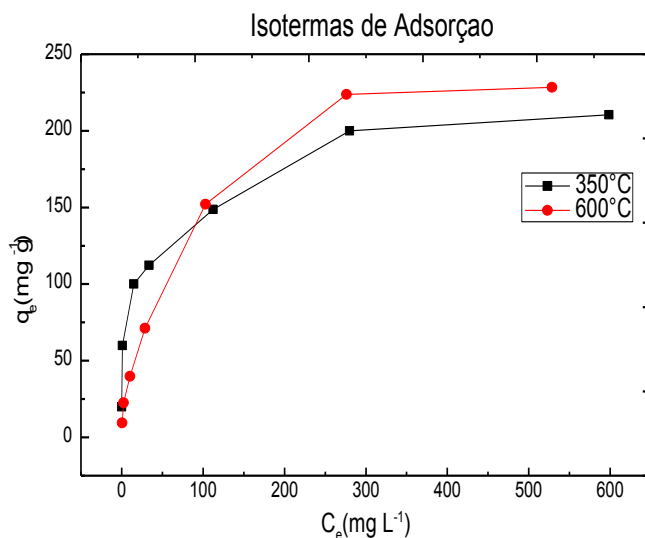
5.4 ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E DETERMINAÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Segundo Arribas (2009), a área superficial específica (A_s), pode ser definida como a área acessível da superfície de um sólido por unidade de massa do material. Dallago e Smaniotto (2005) afirmam que os adsorventes em geral possuem grande área superficial específica e, por isso, alta capacidade de adsorção. As informações referentes à área superficial de um material adsorvente são importantes, pois consiste em um dos parâmetros avaliados para prever sua qualidade.

A A_s dos biocarvões foi estimada através da obtenção de isotermas de adsorção da molécula de azul de metileno (AM). Através da isoterma, obtém-se o parâmetro $q_{máx}$, o qual indica a capacidade máxima de adsorção. Segundo Nascimento *et al.*, (2014) a isoterma de Langmuir é uma das mais utilizadas para representações de processos adsorptivos e parte da idéia de que a adsorção ocorre em sítios ativos específicos e homogêneos na superfície do adsorvente. Cada sítio é responsável pela adsorção de uma molécula, não podendo ocorrer nenhuma outra adsorção adicional, ou seja, a adsorção ocorre em monocamada uniforme sobre o adsorvente. As Figuras 15 e 16 mostram o comportamento da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) em função da concentração adsorbato no equilíbrio (C_e),

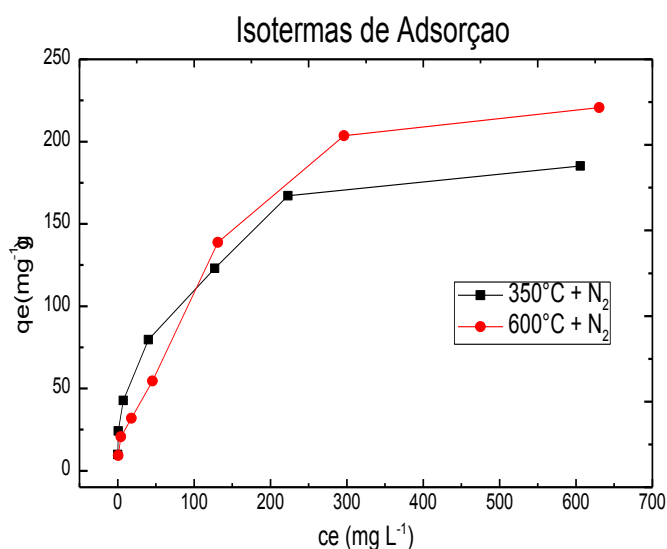
onde foi possível observar um aumento inicial da quantidade adsorvida da molécula para as soluções de concentrações iniciais inferiores a 280 mg/L até atingir a saturação em concentrações iniciais de adsorvato próximas a 300 mg/L.

Figura 13: Isoterma de Adsorção do AM para biocarvões pirolisados a 350 e 600°C



FONTE: O autor

Figura 14: Isoterma de Adsorção do AM para biocarvões pirolisados em atmosfera de N₂ a 350°C 600°C.



FONTE: O autor

As isotermas obtidas podem ser classificadas como favoráveis, indicando que a quantidade de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta, para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (Nascimento et

al., 2014). Verificou-se que houve um aumento na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura do biocarvão preparado. O comportamento favorável do equilíbrio de adsorção do AM pelo biocarvão possibilitou a aplicação deste modelo para estimar a capacidade máxima de adsorção do AM e relacioná-la com a área superficial do biocarvão.

Para a execução do referido cálculo é necessário utilizar o modelo linear da isoterma de Langmuir, conforme descrito pela equação 1. A partir da equação linear foi possível obter os parâmetros da adsorção mostrados na Tabela 2 e os mesmos foram utilizados para estimar a A_s por meio da equação 2, descrita por Stavropoulos (2005). Os parâmetros das isotermas de adsorção e a área superficial, A_s , são mostrados na Tabela 2.

Os valores de R^2 próximos a unidade confirmam que todos os dados se ajustaram a isoterma Langmuir, indicando que a adsorção do AM ocorreu em sítios específicos e que houve a cobertura da monocamada proposta por ele. Desta forma, a adsorção pode ser considerada de natureza química.

O fator de separação (R_L) é utilizado para investigar a viabilidade do processo de adsorção em diferentes concentrações de corante (Nascimento *et al.* (2014). Os valores de R_L calculados se encontram no intervalo de $0 < R_L < 1$, indicando a maior afinidade do AM com a fase sólida em comparação com a fase líquida, caracterizando o processo de adsorção como favorável.

Tabela 2: Parâmetros da isoterma de Langmuir e Área superficial específica por adsorção de AM nos biocarvões em diferentes condições de pirólise

Condição de preparação do biocarvão	$q_{\text{máx}}$ (mg g⁻¹)	K_L	R_L	R^2	A_s(m² g⁻¹)
350° C	111,1	0,18	0,04	0,97	214,42
600° C	142,8	0,24	0,02	0,98	275,60
350° C +N₂	90,9	0,15	0,06	0,94	175,43
600° C +N₂	100	0,60	0,01	0,97	193

Fonte: O autor

Observa-se que há uma tendência no aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura de pirólise. Segundo Nascimento *et al.* (2014), bons materiais adsorventes apresentam elevados valores de $q_{\text{máx}}$ e de K_L . As capacidades máximas observadas foram de 111,1 e 142,8 mg g⁻¹ para os biocarvões pirolisados a

350 e 600°C, respectivamente bem como 90,9 e 100,0 mg g⁻¹ para os biocarvões de 350 e 600°C pirolisados na presença de atmosfera de nitrogênio.

O aumento da capacidade de adsorção está relacionado ao aumento na área superficial, o qual foi obtido com a elevação da temperatura de pirólise. Segundo Downie *et al.*, (2009), a formação de maior quantidade de poros ocorre em maiores temperaturas devido à fusão e quebra das estruturas originais da biomassa, como paredes celulares e vasos condutores, e devido à liberação de materiais voláteis contidos na estrutura carbonácea. Esses fenômenos são favorecidos pelo aumento da temperatura de pirólise e presença de atmosfera oxidante, corroborando com os valores de $q_{\text{máx}}$ e A_s obtidos nesse estudo.

Como pode ser observado, os biocarvões pirolisados na presença de atmosfera de Nitrogênio apresentaram um decréscimo nos valores de $q_{\text{máx}}$ e A_s . O biocarvão pirolisado a temperatura mais elevada, 600°C, apresentou maior valor de $q_{\text{máx}}$, 100 mg g⁻¹, quando comparado com aquele pirolisado em temperatura menor (350°C), sob as mesmas condições (90,9 mg g⁻¹). Pode-se inferir que a atmosfera de nitrogênio na síntese do biocarvão não proporcionou o aumento de área superficial do material e, conseqüentemente, não favoreceu o aumento da capacidade de adsorção do azul de metileno.

Contudo, os valores de capacidade de adsorção obtidos ainda podem ser considerados satisfatórios e podemos então classificar os biocarvões em estudo como bons materiais adsorventes. Em trabalhos com microscopia eletrônica de varredura (MEV), Barbosa (2016) observou que biocarvões obtidos a 600°C apresentaram poros mais desenvolvidos, com menor espessura de parede e maior desarranjo estrutural, em relação aos biocarvões obtidos a 350°C.

5.5 CINZAS

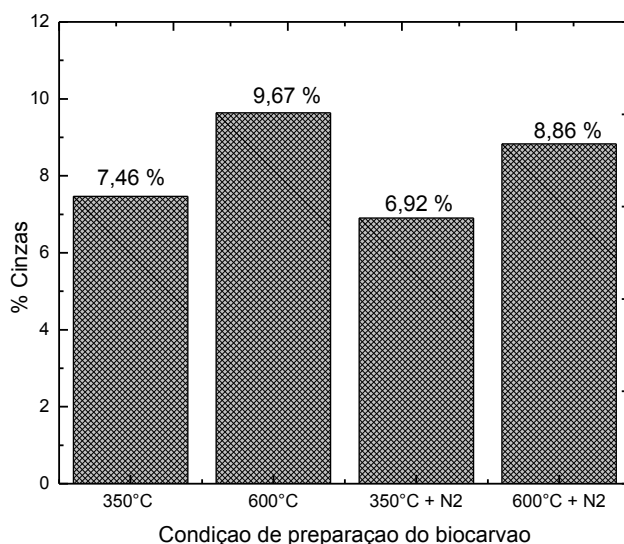
Segundo Foelkel (2008), a composição das cascas e da madeira de eucalipto utilizadas como biomassa, possuem um certo teor de minerais em sua composição. O teor de cinzas para essas biomassas variam entre 0,3-0,5% para a madeira, e 3-7% para as cascas.

As cinzas constituem a parte inorgânica do material e, quando aplicado em determinadas finalidades, como a adsorção por exemplo, os minerais presentes

causam um efeito dielétrico sobre o material, e este passa a adsorver água preferencialmente, devido ao caráter hidrófilo adquirido. Por esse motivo, teores de cinzas em até 20% em materiais adsorventes os caracteriza como bons e acima desse valor, pode ser prejudicial ao potencial adsorativo (RAMOS *et al*, 2009). Por outro lado, um biocarvão com alto teor de cinzas pode ser considerado um bom condicionador de solos por ser uma boa fonte de nutrientes para as plantas (KOLODYNSKA *et al.*, 2012).

A Figura 15 mostra a quantidade de cinzas encontrada nos biocarvões pirolisados em estudo.

Figura 15: Teor de cinzas dos biocarvões de casca de eucalipto pirolisados a 350 e 600 °C e 350°C + N₂ e 600°C + N₂.



FONTE: O autor

As porcentagens de cinzas aumentaram de 7,48% para 9,67% quando se elevou a temperatura de pirólise. Isto se deve ao fato de que o aumento da temperatura de pirólise leva à decomposição da matéria orgânica e, por outro lado, há a concentração do teor de minerais no biocarvão.

Segundo Sohi *et al.*, (2010), para uma mesma matéria prima, quanto maior a temperatura de pirólise maior é o teor de cinzas produzido, pois este depende da quantidade de espécies minerais presente na biomassa, que não volatilizaram em temperaturas normais de carbonização (VELLA *et al.*, 1989).

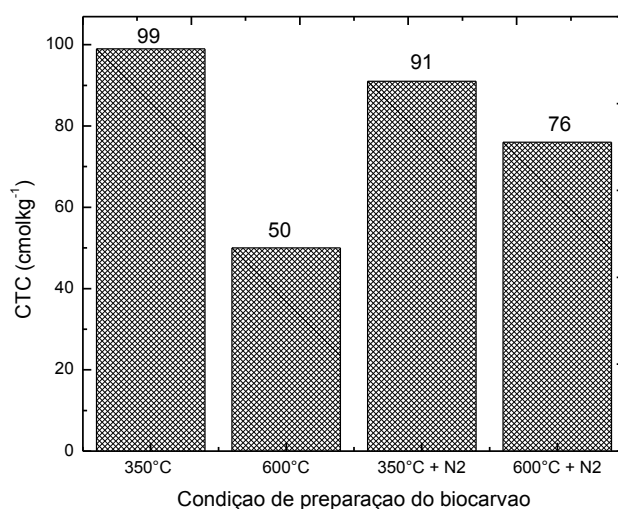
Verificou-se também que com a presença de atmosfera de nitrogênio na

preparação do biocarvão houve uma elevação nas quantidades de cinzas, passando de 6,92 para 8,86%. Esse fato pode estar relacionado com reações que a atmosfera de nitrogênio pode ter evitado durante o processo de pirólise. Além disso, a presença de atmosfera de nitrogênio pode ter contribuído para perdas na diversidade química do material, permitindo uma melhor calcinação dos biocarvões em estudo.

5.6 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC)

A CTC dos biocarvões está relacionada com a natureza dos grupos funcionais oxigenados presentes em sua composição, tais como alguns compostos voláteis, os quais podem ser decompostos conforme a temperatura de pirólise aumenta (VEIGA, 2016). Aumentando-se essa temperatura, elimina-se os compostos orgânicos e atmosfera de ar, e então, a CTC do material pode diminuir. Esse fato pôde ser observado nos biocarvões preparados nesse estudo através dos valores de CTC dispostos no gráfico da Figura 16. Os valores obtidos variaram entre 50 e 99 cmol kg^{-1} , os quais corroboram com os valores encontrados na literatura: 5 a 205 cmol kg^{-1} , dependendo do material de partida e do método de determinação (MUNERA-ECHEVERRI *et al.*, 2018).

Figura 16: Valores da CTC dos biocarvões da casca de eucalipto pirolisados a 350 e 600°C e 350 e 600°C + N₂



Fonte: O autor

Verificou-se que com o aumento da temperatura houve uma redução de 49%

no valor da CTC para os biocarvões pirolisados a 350 e 600°C e, com a presença de atmosfera de nitrogênio houve uma redução de 16,48%. Tag *et al.*, (2016) relata que a elevação da temperatura tende a reduzir grupos funcionais de superfície presentes no biocarvão. Lorenz e Lal (2014) afirmam que a elevação da temperatura tende a remover materiais voláteis presentes nos grupamentos ácidos contidos no biocarvão, o que reflete diretamente na CTC.

Esses fatos corroboram com os dados da titulação de Boehm, qual indicou a redução de grupamentos ácidos com o aumento da temperatura e também com os valores de pH_{PCZ} , os quais confirmaram o aumento do caráter básico devido ao aumento da temperatura de pirólise

Observou-se que houve menor redução no valor da CTC para os biocarvões preparados na presença de atmosfera de Nitrogênio, o que pode ser atribuído à inibição das reações químicas durante o processo de pirólise, conforme citado anteriormente. Os valores de CTC para os biocarvões podem também estarem relacionados com a área superficial específica (A_s) e porosidade do material proporcionada pelo aumento da temperatura, fazendo com que a superfície de troca do material seja ainda maior, como salienta Al-Wabel *et al.*, (2013).

CONCLUSÕES

Nesse trabalho investigou-se as condições de preparação de biocarvões provenientes de resíduos do beneficiamento de eucalipto "*Eucalyptus grandis*". Foram modificadas as variáveis como temperatura e atmosfera de síntese. Os resultados obtidos permitiram verificar que as condições de preparação influenciaram diretamente nas características dos biocarvões sintetizados. O aumento da temperatura de pirólise provocou um aumento no valor do pH_{PCZ} , seguido pelo aumento na área superficial específica, no teor de cinzas e na redução da CTC. Verificou-se ainda que o aumento da temperatura combinado à atmosfera de nitrogênio acarretou na eliminação de grupos funcionais mais susceptíveis a degradação térmica, ou seja, os grupamentos ácidos, conforme mostrado pelos resultados obtidos na titulação de Boehm e nos espectros FTIR. Essas análises mostraram que a superfície do material é composta majoritariamente por grupamentos fenólicos e carboxílicos. Além disso, foi possível observar que o biocarvão pode ser utilizado como material adsorvente no tratamento de efluentes aquosos que contenham corantes catiônicos como o azul de metileno.

REFERÊNCIAS

- 1 Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil). **Atlas de energia elétrica do Brasil / Agência Nacional de Energia Elétrica**. 3. ed. – Brasília : Aneel, 2008.
- 2 AHMAD M, LEE SS, DOU X, MOHAN D, SUNG J-K, YANG JE OK YS. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology** 118: 536–544. (2012)
- 3 AL-WABEL MI, AL-OMRAN A, EL-NAGGAR AH, NADEEM M, USMAN ARA. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *In* :PASSOS, R. R *et al.*. **Tópicos especiais em Produção Vegetal VI** [e-book] / 1. ed. – Alegre, ES : CAUFES, 2016. pag 532
- 4 ANTAL M. J.; M. GRØNLI. **The art, science, and technology of charcoal production**. Ind Eng Chem Res. 42:1619–1640.2003
- 5 ANTAL, M. J.; ALLEN, S.G.; DAI, X. SHIMIZU, B.; TAM, M.S. GRONLI, M. Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, V. 39, 2000
- 6 ARRIBAS, D. M. A. **Tratamento de águas contaminadas com arsênio por adsorção em algas**. Tese de mestrado. Faculdade de Engenharia do Porto-FEUP. 2009.
- 7 BARBOSA, C. F. **Caracterização de biocarvões da palha de café e casca de eucalipto produzido a 350 e 600°C**. Tese de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. UFES. 2016. 77p
- 8 BASU, P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory Pyrolysis. **Elsevier Inc.**, 2, 548, 2013.
- 9 BORGES, Y. A. **Aplicação de técnicas multivariadas em espectros de infravermelho para a determinação de teores totais de carbono, oxigênio e hidrogênio em amostras de biomassas e biocarvões**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ) , Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2015.
- 10 BOURKE, J. *et al.* Do all carbonized charcoals have the same structure: a model of the chemical structure of carbonized charcoal. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 46, p. 5954-5970, 2007

- 11 BRUM, S. S.; BIANCHI, M.L.; SILVA, V.L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Quím. Nova**. Vol.31 no.5 São Paulo 2008
- 12 BUENO, C.I.C.; CARVALHO, W.A. Remoção de Chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**. 30(08): 1911-1918. 2007
- 13 CANTO, J. L. *et al.* Avaliação das condições de segurança do trabalho na colheita e transporte florestal em propriedades rurais fomentadas no Estado do Espírito Santo. **Revista Árvore**, v.31, n.3, p. 513-520, 2007.
- 14 CARVALHO, M. A. B. **Aplicação de carvão vegetal e nitrogênio influenciando propriedades físicas e químicas do solo e massa seca de arroz**. Dissertação de mestrado. Macaíba, RN. 33 p. 2014
- 15 CHAWLA, SURINDER & KANATT, SWEETIE & K. SHARMA, A. (2014).
- 16 35. S. P. Chawla, S. R. Kanatt, & A. K. Sharma. (2014) "Chitosan." Polysaccharides. Springer International Publishing, 2014. 1-24..
- 17 CONSONI, D. R. **Morfologia e estrutura dos nódulos de grafite gerados pela dissociação de sic na sinterização de ligas ferrosas** - Tese de Doutorado - UFSC. Florianópolis, 2014.
- 18 CONZ, Rafaela Feola. **Caracterização de materias primas e biochars para aplicação na agricultura**. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz". Piracicaba, SP. 2015. 133p.
- 19 COTTET, L. **Modificação da argila montmorilonita e do carvão de coco de babaçu ativado com óxido de ferro: caracterização e aplicação na adsorção do azul de metileno**. Dissertação de mestrado.Universidade Estadual Do Centro-Oeste, UNICENTRO-PR. 2009
- 20 DEOLIN, M. H. S; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. **Obtenção do Ponto de carga zero de materiais adsorventes**. Maringá: Centro Universitário Cesumar, 2013. p. 2–5.
- 21 DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of *biochar*. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 13- 29.
- 22 RUBIN, E. M. **Nature**, 2008, 454, 841-845. *In*: AFROZE, SHARMEEN SEN, TUSHAR ANG, HA NISHIOKA, HIROSHI. Adsorption of methylene blue dye

from aqueous solution by novel biomass *Eucalyptus sheathiana* bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Desalination and Water Treatment*. **Taylor & Francis**, 2015

- 23 EBC - European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar'. European Biochar Foundation (EBC), **Arbaz, Witzerland**. Version 6.1 of 19th June, p. 1–22, 2015
- 24 FIESP/CIESP. **Federação e Centro das Indústrias do Estado de São Paulo**. Ampliação da oferta de energia através da biomassa. SCM - set/2001
- 25 FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environ. Chem. Lett.** v. 7, p.79–84, 2009
- 26 FOELKEL, C. Resíduos Sólidos Industriais do Processo de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto. Parte 04: “Casca Suja”.*Eucalyptus Online Book & Newsletter*.**Celcius Degree**, 2010.
- 27 FOELKEL, C. Resíduos Sólidos Industriais do Processo de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto. Parte 02: Fatores de sucesso para seu gerenciamento. *Eucalyptus Online Book & Newsletter*.**Celcius Degree**, 2008.
- 28 GLASER B., M. PARR, C. BRAUN, AND G. KOPOLO. Biochar is carbon negative. *Nat. Geosci.* 2:2. 2009.
- 29 IBA - Indústria Brasileira de árvores. Relatório 2017. Disponível em <https://iba.org/publicacoes> **Acesso em janeiro de 2019**
- 30 INAGAKI, M., 2000, *New Carbon: Control of Structure and Functions*, Elsevier, Amsterdam
- 31 IUPAC. **Recommendations for the porous solids**. v. 66, n. 8, p. 1739– 1758, 1994.
- 32 JOSEPH, S. D.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LIN, Y.; MUNROE, P.; CHIA, C. H.; HOOK, J.; VAN ZWIETEN, L.; KIMBER, S.; COWIE, A.; SINGH, B. P.; LEHMANN, J.; FOIDL, N.; SMERNIK, R.J.; AMONETTE, J. E. An investigation into the reactions of biochar in soil. **Soil Research**. v. 48, p. 501-515, 2010.
- 33 KIM W-K, SHIM T, KIM Y-S, HYUN S, RYU C, PARK Y-K AND JUNG J. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology* 138: 266–270.(2013)
- 34 KIM, K.H. *et al.* Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*).

- Bioresource Technology**. v. 118, p. 158–162, 2012
- 35 KLOCK, U.; ANDRADE, A.S. **QUÍMICA DA MADEIRA**. Universidade Federal Do Paraná. 4ª. Edição revisada. Curitiba, 2013.
 - 36 KOLODYNSKA, D., WNETRZAK, R., LEAHY, J.J., HAYES, M.H.B, KWAPINSKI, W., HUBICKI, Z. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. **Chemical Engineering Journal**, 197, 295– 305, 2012.
 - 37 LEHMANN J., J. P. DA SILVA JR., M. RONDON, M. D. S. CRAVO, J. GREENWOOD, T. NEHLS, C. STEINER, AND B. GLASER. 2002. Slash and char-a feasible alternative for soil fertility management in the central Amazon? **17th World Congress of Soil Science**. Bangkok, Thailand, August 14–21, 2002, pp. 1–12.
 - 38 LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management. **Editora Earthscan**. USA. (2009).
 - 39 LEHMANN, J.; RILLIG, M.; THIES, J.; MASIELLO, C.; HOCKADAY, W.C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota: A review. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 43, n. 9, p. 1812–1836, 2011.
 - 40 LIU, C. *et al.* Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. Chemical Society Reviews, 2014.
 - 41 LONGHINOTTI, E. F., L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V.T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. *Química Nova*, 19 (3), 1996.
 - 42 LORA, E.E.S, *et al.* **Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis**. Disponível em <https://www.researchgate.net/publication/284163742>. Acesso em Novembro de 2018
 - 43 LORENZ, K.; LAL, R. Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 5, p. 651– 670, 2014.
 - 44 MAIA, C. M. B. de F. **Biochar: uma nova ferramenta no manejo de solos**. 11º Seminário de Atualização Florestal e XI Semana de Estudos Florestais. Colombo, PR – Brasil. 2010. Anais de congresso.
 - 45 MONTES-MORÁN, M. A. *et al.*; On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. **Carbon**, v. 42, p. 1219-1225, 2004

- 46 MUNERA-ECHEVERRI, V.MARTINSEN, L.T.STRAND, V.ZIVANOVIC, G.CORNELISSEN, J.MULDERA, Cation exchange capacity of biochar: An urgent method modification, *Science of The Total Environment* Volume 642,15 November2018,Pages190-197
- 47 MUKHERJEE A, ZIMMERMAN AR (2014) Effects of biochar and other amendments on the physical properties and greenhouse gas emissions of an artificially degraded soil. *Science of the Total Environment*, 487, 26–36.
- 48 N. OLADOJA, C. ABOLUWOYE, Y. OLADIMEJI, Kinetics and isotherm studies on Methylene Blue adsorption onto ground palm kernel coat, *Turkish J. Eng..In: Afroze, Sharmeen & Sen, Tushar & Ang, Ha & Nishioka, Hiroshi. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass Eucalyptus sheathiana bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. Desalination and Water Treatment. Taylor & Francis, 2015*
- 49 NASCIMENTO, R. F. *et al.* **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014
- 50 NOLASCO, A. M.; VIANA, V. M. **Resíduos da colheita e beneficiamento da caixeta - Tabebuia cassinoides (Lam.) DC.: caracterização e perspectivas**. 2000.Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- 51 OLIVEIRA, W. E. *et al.* Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. v. 152, p. 1073-1081, 2008.
- 52 PARK, J. H. *et al.* Characteristics of biochars derived from fruit tree pruning wastes and their effects on lead adsorption. **Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 751–760, 2015.
- 53 PASSOS, R. R *et al.* **Tópicos especiais em Produção Vegetal VI** [e- book] / 1. ed. – Alegre, ES : CAUFES, 2016. pag 532
- 54 PINHEIRO, P. C. D. C.; FIGUEIREDO, F. J.; SEYE, O. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de Eucalyptus. **Biomassa & Energia**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 2, p. 159-168, 2005.
- 55 RAMOS, P. H. *et al.*; Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**. V. 32, p. 1139-1143, 2009.
- 56 REZENDE, E. I. P.; **Preparação e caracterização química e**

- espectroscópica de “biochar” por pirólise de biomassa em baixa temperatura.** Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2013.
- 57 ROCHA, J.D.; PÉREZ, J.M.M.; CORTEZ, L.A.B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa.** Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool”. UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004
 - 58 RONQUIM, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. – Campinas: **Embrapa Monitoramento por Satélite**, 2010
 - 59 SALES, K. R. R. N. **Qualidade do Carbono em frações da matéria orgânica e classes de agregados de solos sob sistemas agroflorestais de cacau por espectroscopia na região do infravermelho.** Dissertação (Mestrado - Produção Vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. Campos dos Goytacazes, RJ, 2012.
 - 60 SHI, Y.; ZHANG, L.; ZHAO, M. Effect of biochar application on the efficacy of the nitrification inhibitor dicyandiamine in soils. **Bioresour** 10(1), 1330-1345. 2015
 - 61 SMITH, B. Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach. New York: **CRC Press**. 200pp, 1999.
 - 62 SOHI, S. P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, R.; BOL, A. Review of biochar and its use and function in soil. In: SPARKS, D. L. (Ed.). *Advances in Agronomy*. **Burlington: Academic Press**, 2010, p.47-82.
 - 63 STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A.; Microporous Mesoporous. **Mater**. 2005, 82, 79.
 - 64 SUN, L.; CHEN, D.; WAN, S.; YU, Z. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. // In: Afroze, Sharmeen & Sen, Tushar & Ang, Ha & Nishioka, Hiroshi. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass Eucalyptus sheathiana bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Desalination and Water Treatment*. **Taylor & Francis**, 2015
 - 65 SYRED, C. GRIFFITHS, A. J. SYRED, N. BEEDIE, D.; JAMES, D. A. A clean efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP). **Fuel**, v. 85, 2006

- 66 SEN, T.K; AFROZE, S. H.Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*.// In: Afroze, Sharmeen & Sen, Tushar & Ang, Ha & Nishioka, Hiroshi. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass *Eucalyptus sheathiana* bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. Desalination and Water Treatment. **Taylor & Francis**, 2015
- 67 TAG, A. T. TAGHIZADEH-TOOSI, A.; CLOUGH, T. J.; SHERLOCK, R. R.; CONDRON, L. M. Effects of Feedstock Type and Pyrolysis Temperature on Potential Applications of Biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2016.
- 68 TRAN, HAI NGUYEN.; YOU, SHENG-JIE.; CHAO, HUAN-PIG. Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar. **Waste Management & Research**, 2016.Vol. 34(2) 129–138
- 69 TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Piracicaba v. 2, n 27, 2004.
- 70 VEIGA, T.L.R. **Síntese e caracterização de biocarvões de biomassa de casca de café e de madeira de eucalipto**.DISSERTAÇÃO DE MESTRADO.– Universidade Federal de Lavras, 2016.
- 71 VELLA, M. M. C. F.; VALENTE, B. R. V.; LELLES, J. G. Influência da velocidade de carbonização da madeira nos rendimentos e nas propriedades do carvão Produzido. **IPEF**, Piracicaba, v. 41/42, p. 64-76, 1989.
- 72 YANG *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel** **86** (1781–1788) (2007)
- 73 YANG, H., YAN, R., CHEN, H., ZHENG, C., LEE, D.H., LIANG, D.T. In- depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy Fuels**, 20, 388– 393, 2006.
- 74 YUAN, J.H; XU, R.K; ZANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, 102, 3488-3497. 2011
- 75 ZABANIOTOU, A.; IOANNIDOU, O.; SKOULOU, V. Rapeseed residues utilization for energy and 2nd generation biofuels. **Fuel** **87** (2008)
- 76 ZAROR, C.A. Secondary char formation in catalytic pyrolysis of biomass.

- 77 **Fuel**, London, v. 64, n.7, July, 1985.
- 78 ZENG, K. *et al.* The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. *Bioresource Technology*, Essex, v. 182, p. 114-119, Apr. 2015.
- 79 ZHOU, J.-H.;SUI, Z.-J.; ZHU, J.; LI, P.; CHEN, D.; DAI, Y.-C.; YUAN, W.-
- 80 K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*, 45, p.785-996. (2007).